Zur Kenntnis der Epsilon-Truxillsäure.

Auszug

aus der

Rostocker Inaugural-Dissertation

von

Rudolf Schmidt

geb. am 12. II. 1899 in Leipzig.

Referent: **Prof. Dr. R. Stoermer**

Rostock 1925

*

Die Aufgabe der Arbeit war, den Beweis zu erbringen, für die schon von Neumaerker (Inaug.-Dissert. Rostock 1921) vertretene Ansicht, daß die ε-Truxillsäure eine cis-Dikarbonsäure ~~ist~~ sei.

Es gelang dies durch die Darstellung des monomolekularen Imids und Phenylimids.

ε-Truxillsäure-imid Smp. 196° entsteht aus dem Diamid durch Abspaltung von Ammoniak mittels konzentrierten Chlorzinklösungen in Eisessig, oder durch trockne Schmelze des Ammoniumsalzes der ε-Säure. (Mol.-Gew. gef.: 265.1 und 267.8; ber.: 277.) Das Imid wird schon in der Kälte durch

verd. Sodalösung zur Amidsäure verseift und ist durch trocknes Ammoniakgas selbst in wasserfreier ätherischer Lösung leicht zum Diamid aufzuspalten. Das Imid-H-Atom ist durch Metall ersetzbar und zeigen diese Metallsalze scharfe Schmelzpunkte.

-phenylimid Smp. 252° wird aus der Anilidsäure durch Acetanhydrid durch Wasserabspaltung erhalten. (Mol.-Gew. gef.: 372; ber. 353.) Es ist leicht zur Anilidsäure mittels alkohol. Kalilauge aufzuspalten, schwerer mit Anilin zum Dianilid.

-aethylimid Smp. 144° wird erhalten durch direkte Aethylierung des Imids nach J. Goldberg (B. 39. 1691 [1906]).

ε-Truxill-anilidamid Smp. 222° bildet sich aus dem Imid durch Einwirkung der berechneten Menge Anilin. Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion immer Dianilid.

-anilidsäure Smp. 239° wird direkt aus der ε-Säure und Anilin erhalten. Sie bildet ein schwer lösliches kolloidales Natriumsalz und ein kristallines Kalziumsalz.

-anilidsäure-methylester Smp. 157°. In Sodalösung mittels Dimethylsulfat dargestellt.

-amidsäure Smp. 213° entsteht aus dem Ammoniumsalz der ε-Säure beim trocknen Erhitzen; sie ist leicht zur ε-Säure verseifbar.

-amidsäure-methylester Smp. 145° entsteht aus der Säure mit Dimethylsulfat.

-amidsäure-aethylester Smp. 140 — 141° wird in absolut-alkohol. Lösung durch Ver-

esterung mittels Salzsäuregases gewonnen; er ist schwer kristallin zu erhalten.

trans-trans-2,4-Diphenyl-cis-3-amino-cyclobutan-cis-1-carbonsäure Smp. 188° entsteht aus der Amidsäure nach der Hofmann'schen Reaktion und ist durch Kohlensäure leicht aus alkal. Lösung ausfällbar im Gegensatz zur Amidsäure.

-methylester bildet sich in rohem Zustande als Oel bei der Veresterung der Aminosäure in absolut-methyl-alkohol. Lösung. Er bildet mit organischen Säuren gut kristallisierende Salze.

trans-trans-2,4-Diphenyl-cis-3-oxy-cyclobutan-cis-1-carbonsäure Smp. 166—67° (wasserfrei) [Smp. 159° krist. + $2H_2O$] wird aus der Amidsäure über die Methylester mittels salpetriger Säure dargestellt.

-methylester wird als Oel in rohem Zustande aus dem Aminosäuremethylester durch Einwirkung von salpetriger Säure gewonnen.

Abbauversuche zur Gewinnung der trans-trans-2,4-Diphenyl-cyclobutan cis-1-carbonsäure.

1. Der Oxysäuremethylester wurde mittels PCl_5 in sein Chlorid überführt und diese mit konz. Jodwasserstoffsäure reduziert. Durch kalte Verseifung erhält man eine Säure vom Smp. 172°.

2. Die Aminosäure wird mittels Nitrosylbromid in die gebromte Säure übergeführt und diese mit

Natriumamalgam reduziert. Man erhält u.a. eine Säure vom Smp. 171—74 °, die mit der unter 1. dargestellten keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

Wegen zu geringer Ausbeuten können nähere Angaben hierüber nicht gemacht werden.

Ein ganz eigenartiges Verhalten zeigen ungleich substituierte Derivate der ε-Truxillsäure; beim Erhitzen oder bei der Einwirkung bestimmter Reagenzien findet ein Substituentenaustausch zu gleichzeitig substituierten Derivaten statt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Adlers Erben G.m.b.H., Rats- u. Universitäts-Buchdruckerei, Rostock